

Rec'd PCT/PTO 28 APR 2005

PCT/JP 2004/011968

23.08.2004

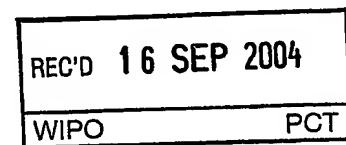
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月22日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-298879
[ST. 10/C]: [JP2003-298879]



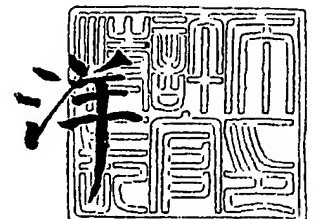
出 願 人
Applicant(s): 三菱化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3070500

【書類名】 特許願
【整理番号】 J10377
【提出日】 平成15年 8月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01J 23/90
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内
 【氏名】 中村 浩也
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内
 【氏名】 田澤 和治
【特許出願人】
 【識別番号】 000005968
 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100074206
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区日本橋 1 丁目 1 8 番 1 2 号 鎌田特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鎌田 文二
 【電話番号】 06-6631-0021
【選任した代理人】
 【識別番号】 100084858
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東尾 正博
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087538
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鳥居 和久
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009025
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0104733

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

反応で劣化した固体触媒成分、及び上記反応に実質的に不活性な成分を含む触媒含有成分を固定床反応器から抜き出し、

上記触媒含有成分から上記の反応に実質的に不活性な成分を分離する分離工程を経て上記固体触媒成分を再生する触媒再生方法。

【請求項 2】

上記の反応に実質的に不活性な成分として、上記固体触媒成分と短径の異なる粒子体を用い、上記分離工程は、下記の(1)から(3)の条件を満足する長さA×長さBの長方形形状の目開きの網目をもったふるいを用いてふるい分け操作を行う工程である請求項1記載の触媒再生方法。

(1) $A < B$

(2) Aは短径の小さい粒子の短径より大きく、短径の大きい粒子の短径より小さい。

(3) Bは短径の小さい粒子の長径より大きい。

【請求項 3】

上記の反応に実質的に不活性な成分として、上記固体触媒成分に対して、球形度の異なる形状の粒子体を用い、上記分離工程は、上記球形度の違いにより生じる転がり易さの違いを利用して分離する工程である請求項1又は2に記載の触媒再生方法。

【請求項 4】

上記の反応に実質的に不活性な成分として、上記固体触媒成分に対して、落下強度が異なる粒状体を用い、上記分離工程は、落下強度の違いにより生じる破碎されやすさの違いを利用して破碎し分級する工程である請求項1乃至3のいずれかに記載の触媒再生方法。

【請求項 5】

上記固体触媒成分が、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールの接触気相酸化反応によってそれぞれに対応する不飽和アルデヒドを製造する工程に用いられる、モリブデン、ビスマス、鉄を主成分とする複合酸化物触媒である請求項1乃至4のいずれかに記載の触媒再生方法。

【請求項 6】

上記固体触媒成分が、不飽和アルデヒドの接触気相酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する工程に用いられる、モリブデン、バナジウムを主成分とする複合酸化物触媒である請求項1乃至4のいずれかに記載の触媒再生方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】触媒再生方法

【技術分野】

【0001】

この発明は、固定床反応器に使用される固体触媒の再生方法に関する。

【背景技術】

【0002】

工業的に実施される固定床触媒反応器は、一般的に反応ガスの流れはほぼ押し出し流れに近似できるため反応収率が高く、また逐次反応の中間生成物が高収率で得られるという長所がある。一方、固定床の伝熱能力が低く反応熱の除去あるいは補給が十分に行われないため触媒層内の温度が不均一になり、酸化反応のように強度の発熱反応では、層内に温度ピークが生じて温度制御が困難になり、反応が暴走する危険性がある。

【0003】

また、より高収率で目的生成物を得るために固体触媒粒子径をできるだけ小さくして粒子内の拡散抵抗を小さくする必要がある一方、粒子径をあまり小さくすると圧力損失が大きくなり反応が暴走する危険性が高くなると共に、目的生成物が中間生成物である場合、逐次反応進行が進み、好ましくない。

【0004】

上記のような温度ピークの発生による反応の暴走の回避や圧力損失の低減を行う目的として様々な方法が提案されている。プロピレン、イソブチレン、ターシャリーブタノール等を空気または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して、アクロレイン、メタクロレイン等を製造するための触媒反応における例として、触媒成形体の形状を円柱状ではなくリング状にすることにより圧力損失を抑制でき、さらに除熱効果を増大させることができるという報告がある（特許文献1～2参照）。

【0005】

しかし、触媒形状を工夫することだけでは実質的に圧力損失の低減や部分的な温度ピークの回避には十分でない。このため、さらには触媒とともに反応に不活性な充填補助材を混合して充填することが提案されている。プロピレンの気相酸化によりアクロレインおよびアクリル酸を製造する触媒反応の例として、入口付近の発熱を抑えるために不活性材料を混合し、入口から出口まで段階的に触媒充填割合を100%まで増加するように行うことが特許文献3に提案されている。また、炭化水素系燃料の水蒸気改質反応の例として、は触媒と充填補助材を混合することが特許文献4に示されており、実施例のなかでステンレス製のラシヒリングを用いた例が挙げられている。さらに、これらの例に限らず上記の固定床反応器における課題を解決するために様々な材質、形態の不活性材料の混合が提案されており、工業的にも広く用いられている。

【0006】

一方、固定床反応器に使用される固体触媒についてプラント運転で使用した触媒の再生方法については種々の提案がなされている。

【0007】

プロピレンからアクロレイン、イソブテン又はターシャリーブタノールからメタクロレイン等の選択酸化反応に対して、モリブデン-ビスマス-鉄系複合酸化物触媒が有用であるが、この触媒の性能劣化は、主にモリブデンの昇華によるその損失によって生じることよく知られている。

【0008】

この劣化触媒の再生方法として、空気あるいは酸素含有ガス雰囲気中で劣化触媒を加熱処理し加熱条件下で空気と接触させることで、触媒粒子表面へのモリブデンの粒子内拡散により触媒性能を回復させる方法が特許文献5～6に開示されている。

【0009】

また、アクロレインやメタクロレイン等の不飽和アルデヒドからそれぞれに対応するアクリル酸あるいはメタクリル酸等の不飽和カルボン酸を製造する気相接触酸化反応に対し

て、モリブデン－バナジウム系複合酸化物触媒が有用であるが、この触媒性能劣化は、触媒の表面に炭素含有化合物が蓄積されることによる活性の低下と共に、モリブデンの昇華によるその損失によって生じるものと考えられる。

【0010】

この劣化触媒の再生方法として、主に触媒を反応器に充填した状態で少なくとも3容量%の分子状酸素および少なくとも0.1容量%の水蒸気を含む混合ガスで260℃～450℃の温度範囲で熱処理することで活性低下の一因である蓄積された炭素含有化合物を除去する再生法が特許文献7～8に開示されている。

【0011】

しかし、上述した再生方法は、いずれも劣化触媒を反応器に充填した状態で一定の温度雰囲気中で流通ガスを流通させて触媒性能を一時的に回復させる効果はあるものの、長時間の反応により失われたモリブデン等の昇華成分を補うことができず再生効果としても十分でないうえ、固体触媒の経時的強度低下や反応ガスによる触媒表面の粉化により触媒層での圧力損失が増加することで事実上、反応器に充填したままの状態での運転を継続することは困難である。

【0012】

これに対し、劣化触媒を反応器から抜き出して再生する方法が考えられる。この場合、モリブデン－ビスマス－鉄系多元酸化物触媒の再生法として、劣化により飛散したモリブデンを補うために実質的に不活性な酸化モリブデンあるいは未使用触媒粉末を混合あるいは粉碎後混合してから熱処理する方法が特許文献9～10に開示されている。

【0013】

また、新鮮な形態で、基本成分としてモリブデン、タングステン、バナジウム及び銅元素の酸化物を含む触媒の再生法として、酸化剤又は酸化方法の作用及び酢酸及び／又はそのアンモニウム塩が添加されたアンモニア水溶液の溶解作用、その後の乾燥及び焼により再生する方法において、金属含有量がそれぞれ初期の値になるように補充する方法が特許文献11に開示されている。

【0014】

【特許文献1】 特公昭62-36739号公報

【特許文献2】 特公昭62-36740号公報

【特許文献3】 特公昭53-30688号公報

【特許文献4】 特開平4-119901号公報

【特許文献5】 特公平5-29502号公報

【0015】

【特許文献6】 特公平5-70503号公報

【特許文献7】 特許第2702864号公報

【特許文献8】 特許第2610090号公報

【特許文献9】 特開平7-165663号公報

【特許文献10】 特開平9-12489号公報

【特許文献11】 特開平6-233938号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

しかしながら、上記の特許文献9～11においては、具体的に反応に実質的に不活性な粒子と触媒粒子を効率よく分離する方法については言及されていない。反応に実質的に不活性な粒子の分離が不十分だと、触媒再生処理の対象量が増大し、処理効率が低下する。また、分離における触媒粒子の回収率が低下すると、新規触媒粒子の補充が必要となり、効率的でない。

【0017】

そこで、この発明は、効率よく触媒粒子と反応に実質的に不活性な粒子とを分離し、触媒再生を効率的に行うことを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0018】**

そこで、この発明は、反応で劣化した固体触媒成分、及び上記反応に実質的に不活性な成分を含む触媒含有成分を固定床反応器から抜き出し、上記触媒含有成分から上記の反応に実質的に不活性な成分を分離する分離工程を経て上記固体触媒成分を再生することにより、上記課題を解決したのである。

【0019】

上記分離工程の例としては、上記の反応に実質的に不活性な成分として、上記固体触媒成分と短径の異なる粒子体を用い、上記分離工程は、下記の(1)から(3)の条件を満足する長さA×長さBの長方形の目開きの網目をもったふるいを用いてふるい分け操作を行う工程を採用する方法があげられる。

(1) $A < B$

(2) Aは短径の小さい粒子の短径より大きく、短径の大きい粒子の短径より小さい。

(3) Bは短径の小さい粒子の長径より大きい。

【0020】

また、上記分離工程の他の例としては、上記の反応に実質的に不活性な成分として、上記固体触媒成分に対して、球形度の異なる形状の粒子体を用い、上記分離工程は、上記球形度の違いにより生じる転がり易さの違いを利用して分離する工程を採用する方法があげられる。

【0021】

さらに、上記分離工程の他の例としては、上記の反応に実質的に不活性な成分として、上記固体触媒成分に対して、落下強度が異なる粒状体を用い、上記分離工程は、落下強度の違いにより生じる破碎されやすさの違いを利用して破碎し分級する工程を採用する方法があげられる。

【発明の効果】**【0022】**

この発明によれば、固定床反応器で使用して劣化した固体触媒を再生する方法として、固定床反応器から当該固体劣化触媒を抜き出し、所定の反応に実質的に不活性な成分を、所定の方法で分離したのち再生することで実質的に新触媒と同等の性能を有し反応器に再充填し使用することが可能な触媒として、効率よく再生することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0023】**

以下本発明をさらに詳しく説明する。

この発明は、反応で劣化した固体触媒成分、及び上記反応に実質的に不活性な成分を含む触媒含有成分を固定床反応器から抜き出し、上記触媒含有成分から上記の反応に実質的に不活性な成分を分離する分離工程を経て上記固体触媒成分を再生する方法である。

【0024】

上記の固体触媒成分とは、上記反応で触媒作用を発揮する成分をいう。また、上記の反応に実質的に不活性な成分(以下、「不活性粒子体」と称する。)とは、上記反応に対して、実質的に活性を発揮しない物質であり、かつ、物理的に容易に触媒粒子と分離可能な粒子体をいい、固体触媒成分を構成し、触媒本体を担持するための不活性成分は含まれない。

【0025】

上記反応としては、特に限定されないが、プロピレン、イソブチレン又はターシャリーブタノールの接触気相酸化反応によってそれぞれに対応する不飽和アルデヒドを製造する反応工程や、アクロレインやメタクロレイン等の不飽和アルデヒドからそれぞれに対応するアクリル酸あるいはメタクリル酸等の不飽和アルデヒドの接触気相酸化反応により不飽和カルボン酸を製造する反応工程等があげられる。

【0026】

また、上記の不飽和アルデヒドを製造する反応工程に使用される上記固体触媒成分を構

成する触媒本体としては、モリブデン、ビスマス、鉄を主成分とする複合酸化物触媒等があげられる。また、上記不飽和カルボン酸を製造する反応工程に使用される上記固体触媒成分を構成する触媒本体としては、モリブデン、バナジウムを主成分とする複合酸化物触媒等があげられる。

【0027】

上記固体触媒成分の触媒本体を担持するための不活性成分としては、シリカ、アルミナ、ゼオライト等があげられる。また、上記不活性粒子体としては、同様に、シリカ、アルミナ、ゼオライト等があげられる。

【0028】

次に、上記の反応で劣化した触媒含有成分から不活性粒子体を分離する方法、及び分離された固体触媒成分中の触媒本体の再生方法について説明する。

【0029】

上記反応で劣化した触媒含有成分を再生するにあたり、上記不活性粒子体を分離せずに行うことは可能ではあるが、その場合、再生処理をする際に取り扱う物質量が、分離した場合と比べて多くなり効率的でなくなるばかりでなく、この触媒含有成分に含まれる固体触媒成分からなる粒子体は長時間の反応により粒子としての圧縮強度が低下していたり、反応ガスによる粒子体表面の粉化により初期充填時の形状を保持していなかったりするものが多い。このため、十分な再生効果を得るためには、一旦、何らかの粉碎工程を経た後、再成形する工程が必要となる。その場合、一旦、上記不活性粒子体を分離しないと、粉碎-成形操作を実施することができなくなる。

【0030】

このため、以下に示す分離方法により、不活性粒子体の分離工程が実施されるが、それらの方法は単独で実施することも組み合わせて実施することも可能であり、その選択については、対象の触媒含有成分中の固体触媒成分や不活性粒子体の形状、落下強度等の物理特性により選択することができる。

【0031】

(分離方法1) ふるい分け法

まず、ふるい分け法について説明する。ここでいう「ふるい」とは、一定の目開きを持つ素材、要素である網を内装した道具、機器、装置の総称であり、網を通過するものと通過しないものに分ける単位操作を「ふるい分け」という。ここで用いるふるい分けを実施する装置は、上述のふるい分けの機能を持つ装置であれば特に限定されない。

【0032】

ふるい分け操作で通常使用されるふるいは、正方形の目開きをもつものが一般的であり、この場合、粒子の投影外接円の最小径の大小によってふるいを通過するものとしないうものに分離することができるが、固体触媒成分からなる粒子と分離されるべき不活性粒子体の投影外接円最小径は、充填時の均一性を保つうえでほぼ同等であることが多く上述の正方形の目開きをもつふるいでは分離することが困難である。そのような場合では、上記不活性粒子体として、上記固体触媒成分と短径の異なる粒子体を用い、以下(1)から(3)の条件の全てを満足する長さA×長さBの長方形の目開きの網目をもったふるいを用いることにより、上記の固体触媒成分と不活性粒子体とを効率よく分離することができる。

【0033】

- (1) $A < B$
- (2) Aは短径の小さい粒子の短径より大きく、短径の大きい粒子の短径より小さい。
- (3) Bは短径の小さい粒子の長径より大きい。

【0034】

ここで、粒子の長径とは、1個の粒子がもっとも安定した位置で静止しているときに定義される以下の3つの径b, l, tのうちのbを意味し、粒子の短径とはl, tのうちより小さい方を意味する。

b: 粒子の平面について、輪郭に接する2つの平行線間の最小距離

l: 上記のような平行線で、b に直角方向の最大距離

t: 水平面に平行で、粒子表面に接する平行面間の最大距離

【0035】

上記の不活性粒子体を用い、上記の条件を満たすふりを用いることにより、不活性粒子体を固体触媒成分から容易にかつ効率よく分離することができる。

【0036】

(分離方法2) 形状分離法

次に、形状分離法について説明する。形状分離とは、一般的に球状粒子に対し、非球状粒子を分離する方法であり、ここではより一般化して球形度の異なる粒子を互いに分離する方法と意味する。ここで球形度とは以下の式により表される値をいう。

球形度 = 粒子と同じ体積を有する真球の表面積 / 粒子の表面積

すなわち、球形度がより1に近い粒子群から、球形度がより0に近い粒子群を分離する方法である。

【0037】

上記分離法に使用される上記不活性粒子体としては、上記固体触媒成分からなる粒子に対して、球形度の異なる形状の粒子体を用いられる。そして、上記形状分離法としては、特に限定されないが、傾斜コンベヤー法が大量処理の可能な方法として用いられる。

【0038】

この傾斜コンベヤー法とは、汎用ベルトコンベヤーをベルトの移動方向と垂直方向に傾斜させ、粒子をコンベヤー上に落下させて分離する方法であり、ここで球形度がより1に近い粒子は垂直方向に落下し球形度がより0に近い粒子は移動方向に落下することにより目的とする分離が行われる。

【0039】

上記の不活性粒子体を用い、形状分離法を採用することにより、不活性粒子体を固体触媒成分から容易にかつ効率よく分離することができる。

【0040】

(分離方法3) 破碎分級法

次に、破碎分級法について説明する。ここでいう破碎とは、粒子に軽い衝撃を加えることで容易にその物理形状が破壊することをいう。

【0041】

まず、垂直に立てた内径25mm、長さ5mのステンレス鋼製パイプの上部から粒子100gを落下させ、厚さ2mmのステンレス鋼製の板で受け止めた際に、その物理形状が保持される割合を落下強度と定義する。

【0042】

そして、破碎分級法は、粒子に90%以上物理形状が破壊される程度に衝撃を加える操作を行って破碎し、分級する方法をいう。

【0043】

具体的には、上記不活性粒子体として、上記固体触媒成分からなる粒子と異なる落下強度を有するものを用いることにより、両者を破碎分級法にかけて分離することが可能となる。

【0044】

この破碎分級法としては、特に限定されないが、乾式連続供給可能な遠心式破碎篩分機による方法が大量処理可能な方法として用いられる。この方法では、円筒内の回転式の羽根部分で破碎が行われるため、被破碎粒子は円筒外部にとりつけられた一定の目開きのスクリーンを通過し破碎を受けない粒子から効率よく分離され、目的とする分離が行われる。

【0045】

上記の不活性粒子体を用い、破碎分級法を採用することにより、不活性粒子体を固体触媒成分から容易にかつ効率よく分離することができる。

【0046】

上記のふるい分け法、形状分離法、及び破碎分級法は、それぞれ別個に行ってもよく、それぞれの方法を組み合わせて使用してもよい。組合せの有無や順序は、対象の固体触媒成分や不活性粒子体の種類、形状、性状等に合わせて、適宜選択すればよい。

【実施例 1】**【0047】**

硝酸ニッケル 2720 g を温水 1800 ml に溶解し、これにシリカ（塩野義製薬（株）製：カープレックス #67）1000 g 及び三酸化アンチモン 3000 g を徐々に攪拌しながら加える。このスラリー状液を加熱して濃縮し、90℃で乾燥する。次いで、これをマッフル炉にて 800℃で 3 時間焼成する。生成固体を粉碎して、60 メッシュ篩通過とする（Sb-Ni-Si-O 粉末）。

【0048】

次に、純水 10.8 リットルを約 80℃に加熱して、パラタングステン酸アンモニウム 162 g、パラモリブデン酸アンモニウム 1278 g、メタバナジン酸アンモニウム 168 g、及び塩化第一銅 156 g を攪拌しながら順次加えて溶解させる。

【0049】

そして、上記 Sb-Ni-Si-O 粉末を上記溶液に攪拌しながら徐々に加えて、十分に混合する。このスラリーを 80～100℃に加熱して濃縮し、乾燥する。この乾燥品を粉碎して、24 メッシュ篩通過とする。これに 1.5 重量%のグラファイトを添加混合し、小型打錠成型機にて、径 5 mm、長さ 3 mm の円筒状に成形する。これをマッフル炉にて 400℃、5 時間焼成して、触媒とした。

【0050】

上記の触媒粒子と、4.5 φ mm のムライトボール（（株）チップトン製）とを、体積比率として、60%及び 40%の割合で混合した粒子混合物 10 リットルを、4 mm×12 mm の長方形の目開きの網目のふるいを用いて、晃栄産業（株）製 佐藤式振動篩機 400D-3S にてふるいわけ操作をおこなった。

このふるいわけにより、ふるい下に含まれるムライトボールの割合は 0%、ふるい上に含まれる触媒粒子の割合は 0%であった。

【実施例 2】**【0051】**

パラモリブデン酸アンモニウム 5.4 kg を純水 23 リットルに加熱して加える。次に、硝酸第二鉄 412 g、硝酸コバルト 1480 g、及び硝酸ニッケル 2220 g を純水 3.44 リットル加温して溶解させる。これらの溶液を、十分に攪拌しながら徐々に混合する。これをスラリー A とする。

次に、このスラリー A にホウ砂 48.8 g、硝酸ソーダ 21.8 g、及び硝酸カリウム 20.6 g を純水 2.3 リットルに加温溶解した液を加えて、十分に攪拌する。そして、次炭酸ビスマス 3316 g と二酸化ケイ素 3672 g とを加えて、攪拌混合する。これをスラリー B とする。

このスラリー B を加熱乾燥した後、空気雰囲気中で 300℃、1 時間の熱処理を行う。

得られた固体を小型打錠成型機にて、径 5 mm、長さ 3 mm の円筒状に成形し、次に、480℃、8 時間焼成して、触媒とした。

【0052】

上記の触媒粒子、上記の 4.5 φ mm のムライトボール、及び外径 6 φ、内径 3 φ、長さ 5 mm のセラミックスラシヒリング（（株）チップトン製）を、体積比率として 50%、25%および 25%の割合で混合し、かつ、上記触媒粒子のうち 50%、上記スラシヒリングのうち 30%が割れたものを用いた粒子混合物を準備した。粒子混合物の構成を表 1 に示す。

【0053】

【表 1】

	合計量 (g)	割れ粒子 の割合 (%)	正常粒子		割れ粒子	
			(g)	(ml)	(g)	(ml)
触媒粒子	6250	50	3125	2500	3125	2250
ムライトボール	2790	0	2790	2500	—	—
ラシヒリング	2778	30	1945	1750	833	675

【0054】

上記粒子混合物を 4 mm×12 mm の長方形の目開きの網目をもつふるい A を上部に、4 mm の正方形の目開きの網目をもつふるい B をその下部に設置し、実施例 1 で用いた振動篩機にてふるいわけ操作をおこなった。

上記ふるいわけにより、ふるい A (4 mm×12 mm ふるい) 上に、ムライトボールとラシヒリングのみが、ふるい A とふるい B の間に触媒粒子と割れたラシヒリングが、ふるい B (4 mm×4 mm ふるい) の下に、割れた触媒粒子と割れたラシヒリングが存在しそれぞれの総体積および粒子比率を表 2 に示す。

【0055】

【表 2】

	総体積 (ml)	各粒子 (体積%)					
		触媒粒子		ムライトボール		ラシヒリング	
		割れ粒子	正常粒子	割れ粒子	正常粒子	割れ粒子	正常粒子
ふるい A の上 (4mm×12mm)	4250	0.0	0.0	—	58.8	0.0	41.2
ふるい A とふるい B との間	2940	0.0	84.7	—	0.0	15.3	0.0
ふるい B の下 (4mm×4mm)	2725	91.7	0.0	—	0.0	8.3	0.0

【0056】

上記ふるいわけ操作で分別されたふるい A とふるい B との間の粒子全量を、原田産業 (株) 製ロール選別機 RS-2 により形状分離操作を実施した。分離条件は以下に示した。

- ・粒子フィード速度…100 kg/h
- ・粒子落下高さ…210 mm
- ・コンベヤ回転方向の傾斜角度…8.7°
- ・コンベヤの回転に対して垂直方向の傾斜角度…-15.5°
- ・コンベヤベルト周波数…80 Hz

(傾斜角度は、コンベヤ上の粒子落下位置を基点としてその水平面に対する角度で、水平面より上側を+、下側を-とした。)

【0057】

上記形状分離操作により、コンベヤ垂直方向に触媒粒子と若干量の割れたラシヒリングが、コンベヤ回転方向には割れたラシヒリングと少量の触媒粒子がそれぞれ落下し分別された。それぞれの総体積および粒子比率を表 3 に示す。

【0058】

【表 3】

	総体積 (ml)	各粒子 (体積%)	
		触媒粒子 (正常粒子)	ラシリング (割れ粒子)
コンパア垂直 方向落下	2451	99.6	0.4
コンパア回転 方向落下	499	11.6	88.4

【0059】

続いて、最初のふるいわけ操作で分別されたふるいBの下の粒子全量を、マツボー（株）製ターボ・スクリーナーを用いて、破碎分級操作を実施した。運転条件を以下に示す。

- ・粒子フィード速度…47 kg/h
- ・円筒スクリーン目開き…0.5 mm
- ・ターボ・スクリーナー周波数…75 Hz

【0060】

上記破碎分級操作により、落下強度のより小さい触媒粒子は破碎され、円筒スクリーンの外側に、落下強度のより大きいラシヒリングは破碎を受けず、円筒スクリーン内の内側に分離された。このときスクリーン内をON、スクリーン外をpassとし、1回目の分離操作のON品を2回目の原料としてフィードし、さらに2回目分離操作でのON品を3回目の原料としてフィードし、全3回の分離操作を実施した。ここで、落下強度とは、垂直に立てた内径25 mm、長さ5 mのステンレス鋼製パイプの上部から粒子100 gを落下させ、厚さ2 mmのステンレス鋼製の板で受け止めた際にその物理形状が保持される割合といい、触媒粒子及びラシヒリングの落下強度は、それぞれ94.0%、100%であった。分離操作の結果を表4に示す。

【0061】

【表 4】

				破碎分級操作		
				1回目	2回目	3回目
投入原料	触媒粒子 (割れ粒子)	(g)	3125		1114	397
		(ml)	2500			
		(g)	278		278	278
		(ml)	225			
破碎分級操作	PASS品	総重量	(g)	2011	735	313
		触媒粒子 (割れ粒子)	(重量%)	100.0	100.0	100.0
		ラシリング (割れ粒子)	(重量%)	0.0	0.0	0.0
	ON品	総重量	(g)	1392	657	344
		触媒粒子 (割れ粒子)	(重量%)	80.0	57.7	19.2
		ラシリング (割れ粒子)	(重量%)	20.0	42.3	80.8

【0062】

以上のふるいわけ—形状分離—破碎分級操作による触媒の回収率は、以下のように計算

された。

- ・触媒原料... 6250 g
- ・形状分離でのコンベア垂直方向落下分... 3053 g
- ・破碎分級操作でのPASS品全量... $2011\text{ g} + 735\text{ g} + 313\text{ g} = 3059\text{ g}$
- ・触媒回収率 (%) = $(3053 + 3059) / 6250 \times 100 = 97.8\text{ (\%)}$

【書類名】要約書

【要約】

【課題】効率よく触媒粒子と反応に実質的に不活性な粒子とを分離し、触媒再生を効率的に行うことを目的とする。

【解決手段】反応で劣化した固体触媒成分、及び上記反応に実質的に不活性な成分を含む触媒含有成分を固定床反応器から抜き出し、上記触媒含有成分から上記の反応に実質的に不活性な成分を分離する分離工程を経て上記固体触媒成分を再生する触媒再生方法。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 2 9 8 8 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号

氏 名

三菱化学株式会社